

Attorney's Docket No. 035576/271460

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Iwabuchi et al.

Confirmation No.: 6716

Appl. No.: 10/706,863

Filed: 11/12/2003

For: COMPOSITION FOR FORMING POROUS FILM, POROUS FILM AND
METHOD FOR FORMING THE SAME, INTERLEVEL INSULATOR FILM, AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of
Japanese priority Application No. 2002-329126, filed 11/13/2002.

Respectfully submitted,

Paul F. Pedigo
Registration No. 31,650

Customer No. 00826
Alston & Bird LLP
Bank of America Plaza
101 South Tryon Street, Suite 4000
Charlotte, NC 28280-4000
Tel Charlotte Office (704) 444-1000
Fax Charlotte Office (704) 444-1111

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with
sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Mail Stop Missing Parts, Commissioner
for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on June 25, 2004.

Grace R. Rippey

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日
Date of Application:

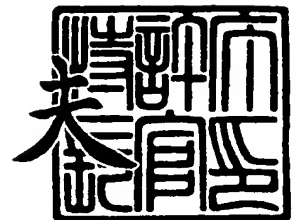
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社
 松下電器産業株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 9 0 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021083

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04
H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岩淵 元亮

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 1 9 松下電器産業株式会社 半導体事業本部プロセス開発センター内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

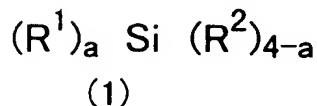
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁膜及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



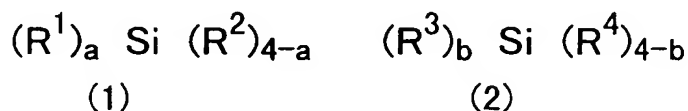
(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 6 ～ 20 の直鎖もしくは分岐状の 1 価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 a は 1 ～ 3 の数を示す。)

で表されるシラン化合物の一以上を加水分解縮合して得られる重合体と、熱分解により酸又は塩基を発生する化合物とを含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項 2】 下記一般式 (1) で表されるシラン化合物の一以上と、

下記一般式 (2) で表されるシラン化合物の一以上を加水分解し、共縮合して得られる重合体と、

【化 2】



(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は炭素数 6 ～ 20 の直鎖又は分岐状アルキル基の置換又は非置換の 1 価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 a は 1 ～ 3 の整数を示す。 R^4 は加水分解性基を示し、 R^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^3 は置換してもよい炭素数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐状の

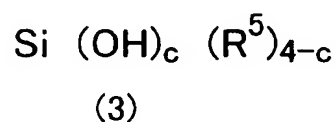
1 価の炭化水素基を示し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 b は0～3の整数を示す。)

熱分解により酸又は塩基を発生する化合物と

を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 上記重合体において、上記一般式(2)で表されるシラン化合物に由来する構造単位のうち30～80モル%が、下記一般式(3)

【化3】



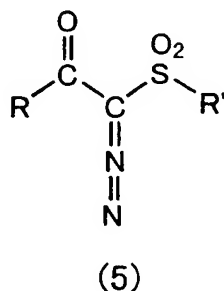
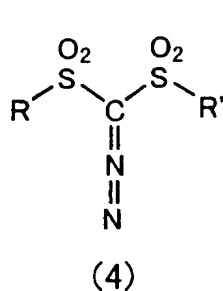
(上式中、 R^5 はシロキサン残基又は R^3 を示し、 c は1又は2の整数を示す。)で表され、上記重合体が、数平均分子量が100以上のシラノール基含有加水分解物である請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項4】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、加水分解縮合して得られる上記重合体の R^1 の分解温度より低い分解温度を有する請求項1～3のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項5】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、250℃以下の分解温度を有する請求項4に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項6】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、下記一般式(4)又は(5)で表されるジアゾ化合物である請求項5に記載の多孔質膜形成用組成物。

【化4】



(上式中、 R 、 R' は、それぞれ独立してアルキル、芳香族、アラルキル又はフ

ロロアルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、該塗布工程により形成された塗布膜を多孔質にする多孔質形成工程とを含む多孔質膜の製造方法。

【請求項 8】 上記多孔質形成工程が、乾燥工程と、乾燥された塗布膜中に多孔質を形成する多孔質化工程とを含む請求項 7 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 9】 上記多孔質形成工程が、170℃以上400℃以下に加熱することを含ま請求項 7 又は請求項 8 に記載の多孔質膜の製造方法。

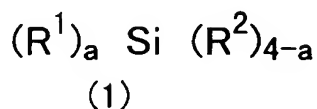
【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

【請求項 11】 請求項 1～6 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

【請求項 12】 シラン化合物重合体と熱分解により酸又は塩基を発生する化合物とを含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成される多孔質膜を内部に含有する半導体装置。

【請求項 13】 上記シラン化合物重合体が、下記一般式 (1)

【化 5】

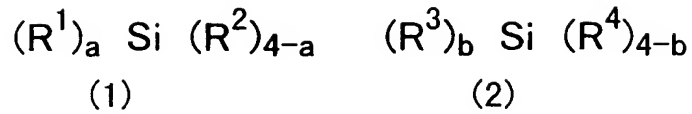


(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 6～20 の直鎖もしくは分岐状の 1 価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 a は 1～3 の数を示す。)

で表されるシラン化合物の一以上を加水分解縮合して得られる重合体である請求項 12 に記載の半導体装置。

【請求項 14】 上記シラン化合物重合体が、下記一般式 (1) で表されるシラン化合物の一以上と、下記一般式 (2) で表されるシラン化合物の一以上を加水分解し、共縮合して得られる重合体である請求項 12 に記載の半導体装置。

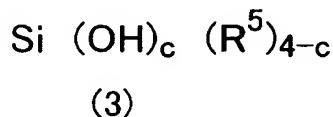
【化6】



(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は炭素数6～20の直鎖又は分岐状アルキル基の置換又は非置換の1価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 a は1～3の整数を示す。 R^4 は加水分解性基を示し、 R^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^3 は置換してもよい炭素数1～5の直鎖又は分岐状の1価の炭化水素基を示し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 b は0～3の整数を示す。)

【請求項15】 上記重合体において、上記一般式(2)で表されるシラン化合物に由来する構造単位のうち30～80モル%が、下記一般式(3)

【化7】



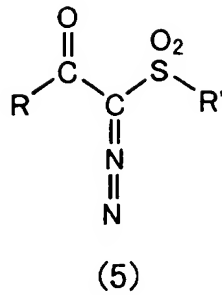
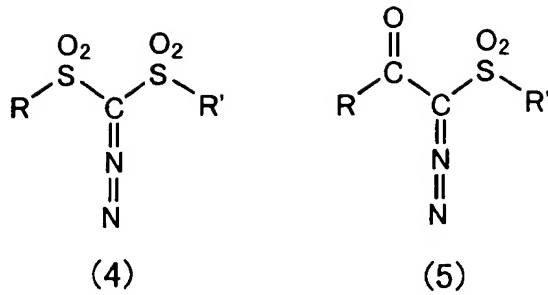
(上式中、 R^5 はシロキサン残基又は R^3 を示し、 c は1又は2の整数を示す。)で表され、上記重合体が、数平均分子量が100以上のシラノール基含有加水分解物である請求項14に記載の半導体装置。

【請求項16】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、加水分解縮合して得られる上記重合体の R^1 の分解温度より低い分解温度を有する請求項13～15のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項17】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、250℃以下の分解温度を有する請求項16に記載の半導体装置。

【請求項18】 上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、下記一般式(4)又は(5)で表されるジアゾ化合物である請求項17に記載の半導体装置。

【化 8】



(上式中、R、R' は、それぞれ独立してアルキル、芳香族、アラルキル又はフロロアルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)

【請求項 19】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在する請求項 12～18 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法と製造された多孔質膜、及び多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆる RC 遅延と呼ばれるものである。従って、配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。配線間容量を低下させることで半導体装置はより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0003】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率 2.0 以下を達成可能な膜で実用的なものとしては多孔質膜がほとんど唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0004】

第一の多孔質膜の形成方法としては、特許文献 1～3 に記載されているように、熱的に不安定な有機樹脂成分とシロキサンポリマーを含む組成物を調製し、これを基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機樹脂成分を分解、揮発させることによって多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0005】

第二の多孔質膜の形成方法としては、特許文献 4～5 に記載されているように、シリカゾル溶液の基板上に塗布するか CVD 法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を精密に制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

【0006】

第三の多孔質膜の形成方法としては、特許文献 6 に記載されているように、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0007】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

すなわち、第一の多孔質の形成方法では孔径を小さくするにはシロキサンポリマーと有機成分との間に塗布時からシロキサンポリマーの硬化時までに渡って高い相溶性が必要であるが、本来シロキサンポリマーと有機樹脂は相溶性が低いという問題がある。

【0008】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制

御するために特殊な塗布装置が必要となるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化する必要があるので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

【0009】

第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまいうので、多孔質膜の比誘電率を2.0以下にすることが困難であるという問題がある。

【0010】

以上のように、従来の材料では、多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなってしまいうために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。また、微細な空孔径を有する多孔質膜を形成するコストが高くなるという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

このように、半導体装置の多層配線における絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0011】

【特許文献1】

特開2001-2993号公報

【特許文献2】

特開平13-98218号公報

【特許文献3】

特開平13-115021号公報

【特許文献4】

特開 2001-131479 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-80915 号公報

【特許文献 6】

国際公開第 00/12640 号パンフレット

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の諸問題を解決し、簡単な工程かつ低コストで、実用的な力学的強度を有する多孔質膜を形成できる膜形成用組成物、並びに多孔質膜の形成方法、及び多孔質膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、低コストで製造可能な機械強度に優れた低誘電率多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物から形成された多孔質膜を内蔵する低コスト、高性能、かつ、信頼性の高い半導体装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の検討からシリカ系の多孔質膜はシリカ前駆体とポロジェンと呼ばれる熱分解性化合物との均一で非常に細かく分散した組成物からシリカ骨格を残しながら熱分解性化合物が除去されることにより形成されるが、シリカ前駆体とポロジェンとの相溶性が不良の場合には孔径が大きくなったり、あるいは厚さ方向に収縮した孔の無い膜が形成されるとの知見を得ている。これはシリカ前駆体を硬化させて形成された膜中にポロジェンが均一に分散していないためであり、塗布時には均一でもシリカ前駆体が硬化する過程でポロジェンとの相溶性を維持していた官能基が減少しポロジェンが相分離した結果であると考えられる。そこで相分離を防ぐためにシリカ前駆体をポロジェンとなる基で修飾することが考えられるが、近年の半導体プロセスではポロジェンの分解揮発がより低温で完了することが求められており、従ってシリカ骨格の形成も更に低温で行われる必要が求められてきている。しかし、ポロジェン修飾したシリカ前駆体は硬化性が低く、また多孔質化もしないことが分かった。これはポロジェンの分解温度よりもシリカ前駆体の硬化温度が高いためと考えられる。

【0014】

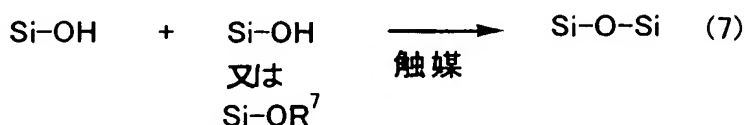
一方、シリカ前駆体は、通常、 $\text{Si}-\text{OH}$ の他に $\text{Si}-\text{O}(\text{alkyl})$ (alkyl はアルキル基を示す。)の成分を含み、下式のような加水分解と脱水縮合によりシロキサンネットワークを構築するが、通常この縮合反応は無触媒では 250°C 以上の高温を必要とし、酸又は塩基性触媒共存下ではより低温で効果的に縮合反応が進行し、硬度の高い膜を形成するという知見を得ていた。しかし、通常の酸や塩基触媒を組成物に添加すると室温以下でもこれらの縮合反応が進行するために、組成物の保存安定性を著しく損ねることが問題となっていた。

【0015】

この問題は、熱分解により酸、塩基を発生する様な成分を組成物に添加することにより解決することを見出し、本発明に到達した。具体的には、下記一般式(6)、(7)に示すようなアルコキシシランの加水分解やシラノールの縮合反応が熱分解により発生する酸、塩基触媒により加速され、ポロジェンの分解温度以下でシリカ骨格の形成を完了させることができること、及びこれら熱分解により酸、塩基を発生させる化合物は熱分解前は中性な化合物であるので、シリカ前駆体を含む組成物の保存安定性には悪影響を及ぼさないことを見出した。

【0016】

【化9】



(上記反応式中、 R^6 は置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、 R^7 は置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、上記反応式(6)中の R^6 とは同じでも異なっても良い。)

【0017】

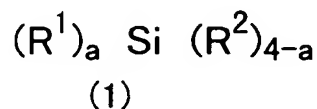
これらの知見から、シリカ前駆体をポロジェンで化学修飾したシリカ前駆体と非修飾シリカ前駆体とを含む組成物に、熱分解により酸又は塩基を発生する化合

物（以下、酸又は塩基発生剤又は（B）成分とも言う。）を加えた膜形成用組成物を提供するとともに、上記組成物を基板に塗布し、形成された膜を（B）成分の分解温度以上の温度で加熱し、好ましくは、下記一般式（2）の加水分解物の長鎖アルキルの置換又は非置換の 1 価炭化水素基の分解温度以上の温度で加熱することを特徴とする多孔質膜の製造方法、及びこの方法によって得られた多孔質膜を提供する。

【0018】

本発明に用いられる加水分解性シランの加水分解物（以下、（A）成分とも言う。）は、下記一般式（1）で表されるシラン化合物の一以上を加水分解縮合して得られる重合体である。

【化10】

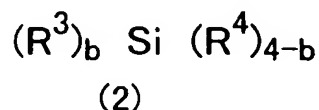


（上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は置換又は非置換の炭素数 6～20 の直鎖もしくは分岐状の 1 価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 a は 1～3 の数を示す。）

【0019】

また、本発明に用いられる成分（A）は、好ましくは、一般式（1）に表されるシラン化合物の一以上と、下記一般式（2）に表されるシラン化合物の一以上とを加水分解し共縮合して得られる数平均分子量 100 以上の重合体である。

【化11】



（上式中、 R^4 は加水分解性基を示し、 R^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^3 は置換してもよい炭素数 1～5 の直鎖又は分岐状の 1 価の炭化水素基を示し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立し

て互いに同じでも異なっても良く、bは0～3の整数を示す。)

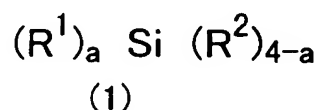
本発明は、更に、この膜形成用組成物の製造方法及び多孔質膜を提供する。

【0020】

また、本発明は、シラン化合物重合体と熱分解により酸又は塩基を発生する化合物を含有する上記多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備える半導体装置を提供する。本発明の半導体装置において、具体的には、多層配線の絶縁膜として多孔質膜が使用される。

上記シラン化合物は、下記一般式(1)

【化12】

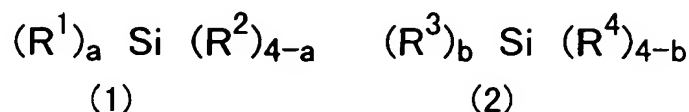


(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は置換又は非置換の炭素数6～20の直鎖もしくは分岐状の1価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、aは1～3の数を示す。)

で表されるシラン化合物の一以上を加水分解縮合して得られる重合体であることが好ましい。このようにすると、低コストで機械強度が高く、かつ、低誘電率の多孔質膜を備えた半導体装置を得ることができる。

また、上記シラン化合物は、下記一般式(1)で表されるシラン化合物の一以上と、下記一般式(2)で表されるシラン化合物の一以上を加水分解し、共縮合して得られる重合体と、

【化13】

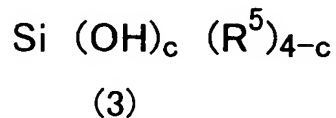


(上式中、 R^2 は加水分解性基を示し、 R^2 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^1 は炭素数6～20の直鎖又は分岐状アルキル基の置換又は非置換の1価の炭化水素基を示し、 R^1 が複数含まれる場合に

は、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 a は 1 ～ 3 の整数を示す。
 R^4 は加水分解性基を示し、 R^4 が複数含まれる場合には、各々独立して互いに同じでも異なっても良く、 R^3 は置換してもよい炭素数 1 ～ 5 の直鎖又は分岐状の 1 価の炭化水素基を示し、 R^3 が複数含まれる場合には、各々独立してお互いに同じでも異なっても良く、 b は 0 ～ 3 の整数を示す。)
 であることが好ましい。

上記重合体において、上記一般式 (2) で表されるシラン化合物に由来する構造単位のうち 30 ～ 80 モル% が、下記一般式 (3)

【化 14】

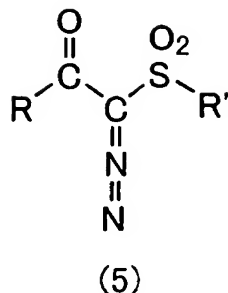
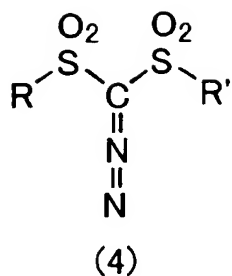


(上式中、 R^5 はシロキサン残基又は R^3 を示し、 c は 1 又は 2 の整数を示す。)
 で表され、上記重合体が、数平均分子量が 100 以上のシラノール基含有加水分解物であることが好ましい。このようにすると、低コストで機械強度が高く、かつ、低誘電率の多孔質膜を備えた半導体装置を得ることができる。

また、上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、加水分解縮合して得られる上記重合体の R^1 の分解温度より低い分解温度を有することが好ましい。
 更に、上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、250℃以下の分解温度を有することが好ましい。このようにすると、低コストで機械強度が高く、かつ、低誘電率の多孔質膜を備えた半導体装置を得ることができる。

また、上記熱分解により酸又は塩基を発生する化合物が、下記一般式 (4) 又は (5) で表されるジアゾ化合物であることが好ましい。

【化 15】



(上式中、R、R' は、それぞれ独立してアルキル、芳香族、アラルキル又はフロアルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)

このように、熱分解により酸又は塩基を発生する化合物として、一般式 (4) 又は (5) で表されるジアゾ化合物を用いると、加水分解縮合して得られるシラン化合物の R¹ の分解速度より低い温度で分解可能となる。

本発明の半導体装置によれば、機械強度を確保した上で低誘電率の多孔質膜を備えた多層配線を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。また、機械強度の増大により信頼性の高い半導体装置を提供することができる。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式 (1) において、R¹ は置換又は非置換の炭素数 6 ~ 20 の直鎖もしくは分岐状の 1 価の炭化水素基であり、炭素数が 6 未満の場合は低誘電率化しにくく、単層数 20 を超えると硬化性が低すぎて成膜が困難となる。1 価の炭化水素基 (アルキル基) の級数は特に限定されないが、分解のし易さから好ましくは二級若しくは三級のアルキル基であり、特に好ましくは三級のアルキル基である。

。

【0022】

一般式(2)において、 R^3 の1価の炭化水素としては、炭素数1～6のものが好ましく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基等や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子、グリシジル基やグリシジルオキシ基等のエポキシ含有基、アミノ含有基及びで置換された基を挙げることができる。好ましくは炭素数が1～3であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【0023】

一般式(1)と(2)において、 R^2 、 R^4 の加水分解性基の具体例としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、オキシム基、アミノ基等を挙げることができる。好ましくは炭素数が1～6のアルコキシ基であり、特に好ましくは加水分解・縮合反応の制御のし易さからメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基である。

【0024】

一般式(1)の具体例としては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、1-メチルペンチルトリメトキシシラン、1-エチルブチルトリメトキシシラン、tert-ヘキシルトリメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、2-シクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデカニルトリメトキシシラン、テトラデカニルトリメトキシシラン、ヘキサデカニルトリメトキシシラン、オクタデカニルトリメトキシシラン、アイコサニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

一般式(2)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン

、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

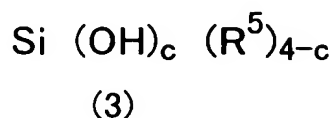
【0026】

次に、(A)成分中において、一般式(1)と一般式(2)のシラン化合物から得られる重合体の構造について述べる。塗布し均一な膜を形成しようとした場合、シラノール基含有加水分解物は一定以上の分子量を有していることが均一な膜を形成する上で望ましい。この点から本発明においては、一般式(1)と一般式(2)のシラン化合物から得られる重合体の数平均分子量が100以上のシラノール基含有加水分解物をその組成中に含むことが好ましい。一般式(1)と(2)のシラン化合物を加水分解し共縮合して得られる重合体全体の数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算することにより得られる。100未満では適度な架橋が形成されないため均一な膜の形成が困難であり、また保存安定性も劣ったものとなる可能性がある。塗布に適した粘度とするには、好ましくは数平均分子量は500～10,000、特に好ましくは1,000～5,000である。

【0027】

一般式(1)及び(2)で表されるシラン化合物を加水分解し共縮合して得られる重合体は、好ましくは、一般式(2)のシラン化合物に由来する構造単位のうち30～80モル%が下記一般式(3)

【化16】



(式中、 R^5 はシロキサン残基又は R^3 を示し、 c は1又は2の整数を示す。)

で表され、数平均分子量が100以上のシラノール基含有加水分解縮合物である。

このシラノール基含有加水分解物を含む多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を内部に備える半導体装置は、低コストで機械強度が高く、かつ、低誘電率の多孔質膜を備えた半導体装置となることができる。

【0028】

一般式(1)及び(2)のシラン化合物のモル比率は $(1)/(2) = 100/0 \sim 10/90$ で、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ である。一般式(1)のシラン化合物の比率が10モル%未満であると低誘電率化が不十分な場合があり、より低誘電率の膜を得るには20モル%以上が好ましい。また、一般式(2)のシラン化合物は、必須ではないが硬化性を高める効果があり、20mol%以上が効果を得る上で好ましい。

【0029】

一般式(2)のシラン化合物の組成はM、D、T、Q単位を任意に組み合わせるが良いが、好ましくはT単位又はQ単位を必須成分とすることが膜の強度を上げる為に必須である。M、D、T、Q単位とは、Si原子に直接結合した酸素原子の数がそれぞれ1、2、3、4のシロキシ基である。また、シラン化合物を加水分解後、シロキシ残基がいくつ結合しているかを添え数字で示す。例えば、D1は二つのシロキシ基を有するシラン化合物が、加水分解されて一つのシロキシ残基)を有する。

【0030】

また、一般式(3)で表されるシラノール基含有単位(以下D1+T1+T2+Q2+Q3単位)の割合であるが、その含有量は、下記一般式(1)で表されるシラン化合物の一以上と下記一般式(2)で表されるシラン化合物の一以上を加水分解し共縮合して得られる重合体中、一般式(2)の加水分解成分の30~80モル%であり、80モル%を超えると保存安定性が極端に低下する場合がある。また30モル%未満での場合は硬化性が低下する場合がある。

【0031】

本発明に係る一般式(2)のシラン化合物から得られるシラノール基含有加水

分解成分は、上記シラン化合物を過剰水で加水分解することにより得られる。実質的に有機溶剤をほとんど含有しない親水性条件で加水分解を実施すると、本発明を特徴づける D 1、T 1、T 2、Q 1、Q 2、Q 3 単位を多量に含有する構造化性を有する特異なシラノール基含有加水分解物が得られる。

【0 0 3 2】

このシラノール基含有加水分解物は、以下の各工程を経て調整される。

第 1 段階は、前述した各種シラン化合物を、好ましくは p H 1 ~ 7 の水溶液中で加水分解・縮合する過程である。加水分解に使用する水の量は、上記の諸条件を満足する組成に配合したシラン化合物又はその混合物 1 0 0 重量部に対して 5 0 ~ 5, 0 0 0 重量部使用するのがよい。5 0 重量部未満では反応系内の水量が少ないため、前述したシラノール基の反応性の制御が難しく、構造化の付与が不可能な場合が生じる。また、5, 0 0 0 重量部を超過すると原料のシラン濃度が低すぎ、縮合反応が遅くなってしまう場合がある。

【0 0 3 3】

加水分解は、水溶液にシラン化合物を加え、攪拌することにより行う。加水分解、特に初期の加水分解を促進するために、加水分解触媒を添加しても良い。加水分解触媒は、シラン化合物を添加する前に水溶液に添加しても良いし、シラン化合物を分散させた後の分散液に添加しても良い。

【0 0 3 4】

加水分解用触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、添加した水溶液が p H 1 ~ 7 の酸性を示す物を適用するのがよい。特に、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性あるいは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸などが好ましい。具体例としては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、マレイン酸、トリフルオロ酢酸に代表される有機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸類及び表面にスルホン酸基又はカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂等が挙げられる。

【0 0 3 5】

加水分解用触媒を使用する場合、その添加量はケイ素原子上の加水分解性基 1

モルに対して 0.001～10モル%の範囲であることが好ましい。pH 1未満の強酸性条件下、又は pH 7を越えるアルカリ性条件下ではシラノール基が極めて不安定になりやすい。より好ましくは、使用する水溶液の pH が 2～6である。水量は加水分解性基の量に対して大過剰であるため、加水分解は完全に進行する。この条件下で室温ないし加熱下撹拌することにより、容易にシラノール基同士の縮合が進行する。

この段階では、系内にはアルコール等の加水分解副生物が存在するため、シラノール基含有加水分解物の前駆体であるシラン反応混合物は溶液中に溶解して存在する。

【0036】

第2段階は、この反応混合物を含む溶液から加水分解副生物を系外に除去し、主としてシラノール基含有加水分解物と水を含有する系にする過程である。即ち、第1の過程で得られたシラン反応混合物を含有する溶液からアルコール等の加水分解副生物を除去し、実質的にシラノール基含有加水分解物と水からなる系に変換する。アルコール等の加水分解副生物を除去することによりシラノール基含有加水分解物は溶液中にもはや溶解できなくなり、溶液は微濁ないし白濁した状態となる。副生物の 50～100%が除去されると、シラノール基含有加水分解物は水相に不溶となり、静置することにより沈降する。

【0037】

このようにして水相から分離したシラノール基含有加水分解物は、それ自体を取り出すことも可能であるが、水と均一に相溶しない有機溶媒を添加し、溶液として水相から分離することも可能である。このような有機溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、単独又は二以上の混合物として使用できる。

【0038】

一般式(1)に示すシラン化合物の加水分解方法は特に限定されないが、上述あるいは公知の方法で単独で加水分解した後に、一般式(2)に示すシラン化合物を加えて、さらに加水分解を行うか、又は一般式(2)に示すようなシラン化

合物と共加水分解しするのが均一な組成を得る上で好ましい。

【0039】

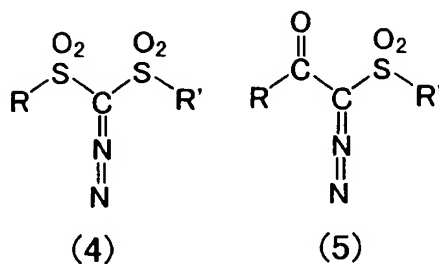
本発明に用いられるシラノール基含有加水分解物はこのようにして製造することが可能であるが、先に定義した範囲であればいかなる製造方法によるものであっても用いることができ、製造法によって限定されるものではない。

【0040】

また、本発明で用いられるに好適な熱分解により酸又は塩基を発生する化合物のうち、酸を発生する化合物としては、例えば下記のような構造式を含有するジアゾ化合物などが知られている。

【0041】

【化17】

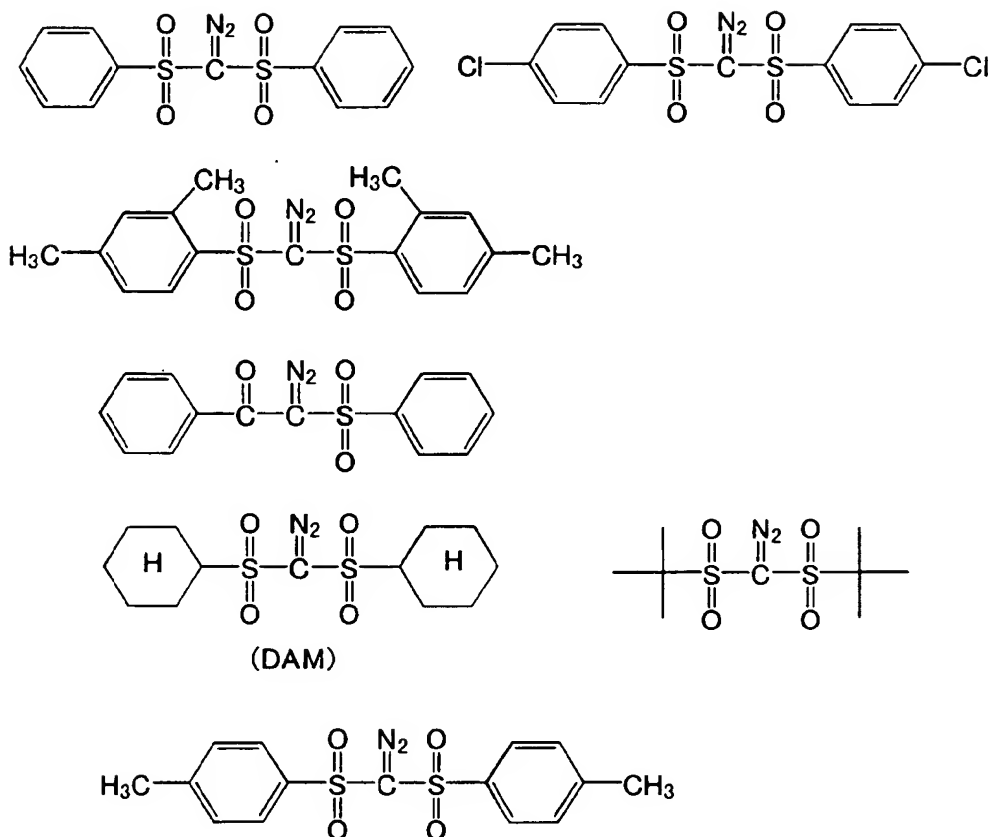


(R、R' はそれぞれアルキル、芳香族、アラルキル又はフロロアルキル基を示し、同一でも異なっても良い。)

【0042】

具体例としては下式で表される化合物が挙げられる。

【化 18】



【0043】

熱分解により酸又は塩基を発生する化合物は、好ましくは、加水分解縮合して得られる上記重合体の R^1 の分解温度より低い分解温度を有する。熱分解により酸又は塩基を発生する化合物は、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の分解温度を有する。これは、 80°C 未満の温度では溶媒又は揮発成分が存在するために硬化が充分に進まない場合があり、 250°C を超えると R^1 の分解が始まる場合があるからである。

熱分解により酸又は塩基を発生する化合物として、一般式 (4) 又は (5) で表されるジアゾ化合物を用いると、加水分解縮合して得られるシラン化合物の R^1 の分解速度より低い温度で分解可能となる。

【0044】

熱分解により酸を発生する化合物の配合量としては、ポリシロキサン固形分 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、よ

り好ましくは1～5重量部配合される。この化合物の配合量は少なすぎると低温での効果的なシリカ骨格の構築が進まず、空孔の潰れや、膨らみを生じる場合があり、また多すぎると経済性が悪くなるほか、分解残渣の揮発除去がしにくくなる場合がある。ポリシロキサン固形分は、 $(R^1)_a Si (R^2)_{(4-a)}$ は $(R^1)_a Si O_{(4-a)/2}$ として換算し、 $(R^3)_b Si (R^4)_{(4-b)}$ は $(R^3)_b Si O_{(4-b)/2}$ として換算して算出する。

【0045】

本発明の組成物は、溶媒に希釈して使用することができるが、その際好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、2, 2, 2-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼンジイソプロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*n*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、トリマチルノナノン、シクロヘキサノン2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒド

ロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸 *n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸 *n*-ペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 *n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ *n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ *n*-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ *n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

希釈の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒が

5 0 ~ 9 5 重量%となる量である。

【0 0 4 6】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミック、金属などが挙げられる。塗布方法としては、通常の半導体装置製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常 0 . 1 ~ 2 μ m である。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常ブリークと呼ばれる工程で塗布液中の溶剤を蒸発させ、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられ、好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 $^{\circ}$ C に数分加熱することで溶媒を除去する。

【0 0 4 7】

このようにして形成した膜を、(B) 成分が分解し酸又は塩基を発生でき、且つ (A) 成分中の炭素数 6 ~ 2 0 アルキルの分解がほとんど無視できるような温度で第 1 段の焼成を行い、(A) 成分の酸触媒による縮合、シリカ骨格形成をほぼ完結させる。次いで (A) 成分中の炭素数 6 ~ 2 0 アルキル基が分解蒸発するのに十分な温度に加熱することによって細孔を有する硬化膜を形成することができる。

この方法としては、第 1 段の加熱に 1 7 0 ~ 2 5 0 $^{\circ}$ C、第 2 段の加熱に 2 0 0 ~ 4 0 0 $^{\circ}$ C を用いることが好ましく、これによって本組成物の場合、細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は、第 1 段は 0 . 1 分 ~ 1 時間程度であるが、より好ましくは 1 分 ~ 5 分である。第 2 段の加熱は 1 分 ~ 1 時間程度、より好ましくは 1 分 ~ 5 分であるが、熱分解残渣をより確実に除去するためにさらに 4 0 0 ~ 5 0 0 $^{\circ}$ C の焼成を 1 時間程度加えることが好ましい。加熱温度が低すぎると、(A) 成分の硬化と (B) 成分の分解蒸発が進行せず、硬化不十分で機械強度が小さな膜しか形成できないことがあり、また高すぎる温度は、(A) 成分の過剰な分解をもたらし、やはり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体装置製造プロセ

スに適合しないことがある。

【0 0 4 8】

この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば 5 p p m 以下の値となるように使用することが好ましく、このような不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で第 2 段の加熱を行うことにより、(B) 成分の分解、揮発を促進すると共に酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0 0 4 9】

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするに、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の上に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0 0 5 0】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概念断面図を示す。

図1において、基板1は、Si基板、SOI (Si・オン・インシュレータ) 基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ (図示外) のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0051】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、及びビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の絶縁膜に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層 (M1) の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層 (V1) の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質

膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。

また、本発明の多孔質膜は、機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0052】

【実施例】

以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

製造例 1

2 リットルのフラスコに、60%硝酸6.9 gと、イソプロピルアルコール13.7 gと、メチルイソブチルケトン(MIBK)1233 gと、テキシルトリメトキシシラン206 g(1.0 mol)を仕込み、水40.5 g(2.25 mol)を加え加水分解した。次いで、副生メタノールを留去した後に10%NaOH水溶液30 gを加え縮合させた。水相を分離し固形分53 gを含むポリシロキサン溶液を得た。この加水分解物の数平均分子量は1350であった。

【0053】

製造例 2

2 リットルのフラスコに硝酸酸性の水559 gを仕込み、25℃でテキシルトリメトキシシラン155 g(0.75 mol)とメチルトリメトキシシラン34 gを滴下し加水分解した。次いで、メチルイソブチルケトンを加えメタノールを留去した。残存した溶液から水相を分離し固形分87.7 gを含むポリシロキサン溶液を得た。このシラノール基含有加水分解物の ^{29}Si -NMR分析を行ったところ、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ (以下、Meはメチル基を示す。)単位のうちT-1単位を6 mol%、T-2単位を62 mol%、T-3単位を32 mol%含んで

おり、このシラノール基含有加水分解物の数平均分子量は1500であった。また ^1H -NMR分析では $\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})/\text{Si}(\text{Me})$ は0.01未満であった。なお、 ^1H -NMR分析による $\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})/\text{Si}(\text{Me})$ の比は、 $\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})$ において、 Si に結合したメトキシ基の3個のプロトンと、 Si に結合したメチル基の3個のプロトンの比を示す。加水分解又は重合が進むと Si に結合したメトキシ基の3個のプロトンは消滅するが、 Si に結合したメチル基の3個のプロトンはそのまま残る。従って、 $\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})/\text{Si}(\text{Me})$ の比は、小さくなる程、加水分解又は重合が進行していることを示す。

【0054】

製造例3

1リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート354gと、テキシルトリメトキシシラン155g(0.75mol)と、メチルトリメトキシシラン34g(0.25mol)を仕込み、6%硝酸66.9gを加え加水分解した。次いで、副生メタノールを留去した後に水相を分離し固形分83.6gを含むポリシロキサン溶液を得た。この加水分解物の ^{29}Si -NMR分析を行ったところ、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位のうちT-1単位を12mol%、T-2単位を67mol%、T-3単位を22mol%含んでおり、このシラノール基含有加水分解物の数平均分子量は1880であった。また ^1H -NMR分析では $\text{Me}-\text{Si}(\text{OMe})/\text{Si}(\text{Me})$ は0.64であった。

【0055】

製造例4

1リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート354gと、テキシルトリメトキシシラン52g(0.25mol)と、メチルトリメトキシシラン102g(0.75mol)を仕込み、6%硝酸66.9gを加え加水分解した。次いで、副生メタノールを留去した後に水相を分離し固形分77.5gを含むポリシロキサン溶液を得た。この加水分解物の ^{29}Si -NMR分析を行ったところ、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位のうちT-1単位を9mol%、T-2単位を65mol%、T-3単位を26mol%含んでおり、このシラノール基含有加水分解物の数平均分子量は5800であった。また ^1H -NMR分

析では Me-SiOMe/SiMe は 0.60 であった。

【0056】

製造例 5

1 リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 354 g と、*n*-デシルトリメトキシシラン 66 g (0.25 mol) と、メチルトリメトキシシラン 102 g (0.75 mol) を仕込み、6%硝酸 66.9 g を加え加水分解した。次いで、副生メタノールを留去した後に水相を分離し固形分 88.5 g を含むポリシロキサン溶液を得た。この加水分解物の ^{29}Si -NMR 分析を行ったところ、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位のうち T-1 単位を 18 mol %、T-2 単位を 66 mol %、T-3 単位を 16 mol % 含んでおり、このシランール基含有加水分解物の数平均分子量は 2000 であった。また ^1H -NMR 分析では Me-SiOMe/SiMe は 0.67 であった。

【0057】

製造例 6

2 リットルのフラスコに硝酸酸性の水 559 g を仕込み、25℃でメチルトリメトキシシラン 292 g (2.15 mol) を滴下し加水分解した。次いで、メチルイソブチルケトンを加えメタノールを留去した。残存した溶液から水相を分離し固形分 130 g を含むポリシロキサン溶液を得た。

【0058】

製造例 7

1 リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 354 g と、イソブチルトリメトキシシラン 45 g (0.25 mol) と、メチルトリメトキシシラン 102 g (0.75 mol) を仕込み、6%硝酸 66.9 g を加え加水分解した。次いで、副生メタノールを留去した後に水相を分離し固形分 69.5 g を含むポリシロキサン溶液を得た。

【0059】

実施例及び比較例

表 1 に示すように製造例で得られた組成物に酸発生剤として DAM (一般式 (4) において R と R' がともにシクロヘキシル基である化合物) を添加しシリコ

ンウェハー上にスピン塗布後風乾し、120℃で1分加熱後に、250℃で10分加熱し、さらに窒素気流下で400℃にて60分間焼成した。塗布条件は1,000～3,000rpmで1分間とした。得られた膜の比誘電率を日本SSM社の自動水銀プローブを用いて測定した。モジュラスとハードネスはMTSシステムズ社のナノインデントで測定した。屈折率の測定はPLAS MOS社のエリプソメーターSD2300LAを用いて測定した。平均細孔径は、島津製作所製のトリスターで窒素ガスを用いて測定した。

表2に示すように製造例で得られた組成物にDAMとシュウ酸を添加して室温における経時での数平均分子量の変化を測定した。測定は東ソー社製GPC8120で行った。

【0060】

【発明の効果】

本発明の組成物を用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい半導体装置製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

【0061】

【表 1】

	組成物	組成		D A M (対ホロキシサン固 形分)(重量%)	成膜性 (目視)	モジュラス (Gpa)	ハートネ (Gpa)	比誘電率 1MHz	平均細孔径 (nm)
		MeSiO _{3/2}	RSiO _{3/2}						
実施例 1	製造例1	0	100(R=チシル)	2	良好	3.2	0.3	2.3	10
実施例 2	製造例2	25	75(R=チシル)	2	良好	5.0	0.4	2.4	12
実施例 3	製造例3	25	75(R=チシル)	2	良好	3.9	0.3	2.4	10
実施例 4	製造例4	75	25(R=チシル)	2	良好	4.5	0.5	2.4	10
実施例 5	製造例5	75	25(R=チシル)	2	良好	4.1	0.3	2.4	15
比較例 1	製造例6	100	0	2	良好	20.1	1.6	2.7	>100
比較例 2	製造例1	0	100(R=チシル)	0	不良	測定不能	測定不能	測定不能	>100
比較例 3	製造例7	75	25(R=チシル)	2	良好	10.8	0.9	2.6	13

* ポリシロキサン固形分は、 $(R^1)_aSi(R^2)_{4-a}$ を $(R^1)_aSiO_{(4-a)/2}$ として換算して算出する。
また、 $(R^3)_bSi(R^4)_{4-b}$ は $(R^3)_bSiO_{(4-b)/2}$ として換算してポリシロキサン固形分を算出する。

【0 0 6 2】

【表 2】

	組成物	組成		D A M (対ホ°リンキサン固 形分)(重量%)	シユウ酸 (対ホ°リンキサン固 形分)(重量%)	重量平均分子量				
		MeSiO _{3/2}	RSiO _{3/2}			初期	1日後	10日後	30日後	60日
実施例 6	製造例 1	0	100(R=テキシル)	2	-	1350	1350	1350	1350	1350
実施例 7	製造例 2	25	75(R=テキシル)	2	-	1500	1500	1600	1600	1800
比較例 4	製造例 1	0	100(R=テキシル)	-	1	1350	1350	1900	5800	24300
比較例 5	製造例 2	25	75(R=テキシル)	-	1	1500	3500	108000	155000	179000

* ポリシロキサン固形分は、 $(R^1)_aSi(R^2)_{4-a}$ を $(R^1)_aSiO_{(4-a)/2}$ として換算して算出する。
また、 $(R^3)_bSi(R^4)_{4-b}$ は $(R^3)_bSiO_{(4-b)/2}$ として換算してポリシロキサン固形分を算出する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

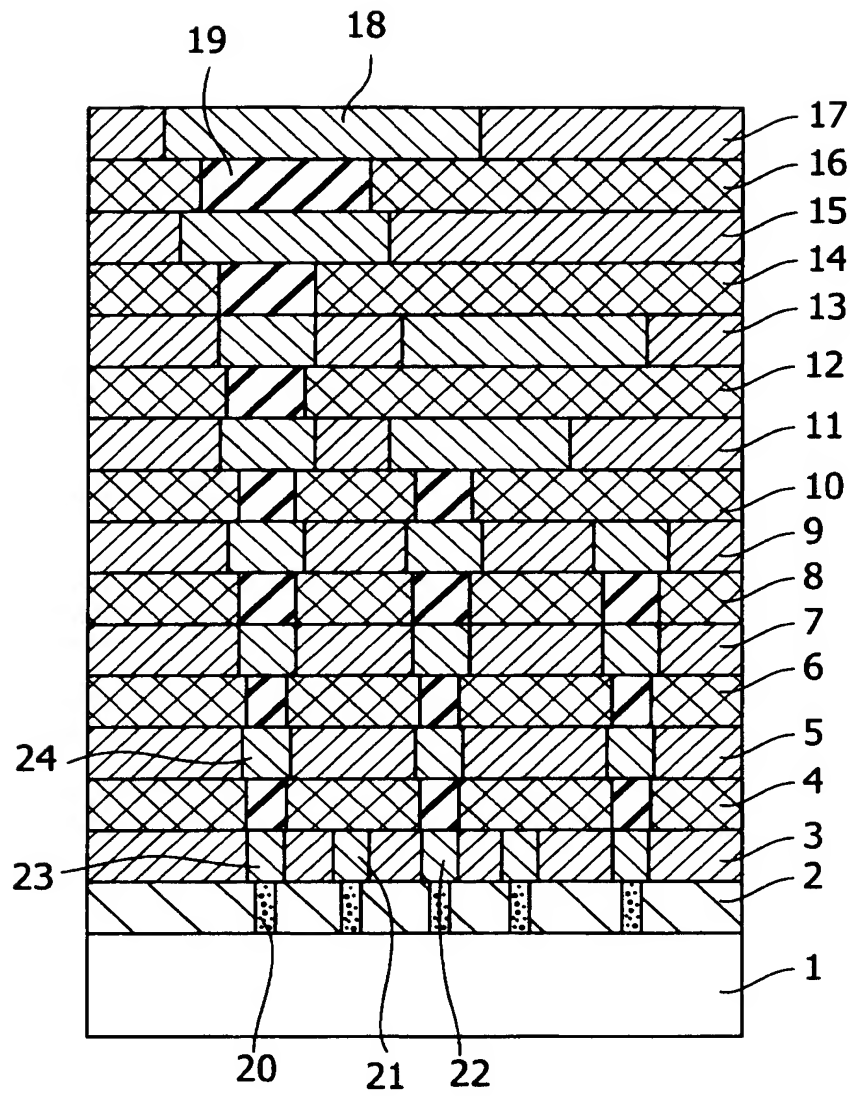
本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層（M 1）の層間絶縁膜
- 4 ビア層（V 1）の層間絶縁膜
- 5 配線層（M 2）の層間絶縁膜
- 6 ビア層（V 2）の層間絶縁膜
- 7 配線層（M 3）の層間絶縁膜
- 8 ビア層（V 3）の層間絶縁膜
- 9 配線層（M 4）の層間絶縁膜
- 1 0 ビア層（V 4）の層間絶縁膜
- 1 1 配線層（M 5）の層間絶縁膜
- 1 2 ビア層（V 5）の層間絶縁膜
- 1 3 配線層（M 6）の層間絶縁膜
- 1 4 ビア層（V 6）の層間絶縁膜
- 1 5 配線層（M 7）の層間絶縁膜
- 1 6 ビア層（V 7）の層間絶縁膜
- 1 7 配線層（M 8）の層間絶縁膜
- 1 8 金属配線
- 1 9 ビアプラグ
- 2 0 コンタクトプラグ
- 2 1 金属配線
- 2 2 金属配線
- 2 3 金属配線
- 2 4 金属配線

【書類名】 図面

【図 1】



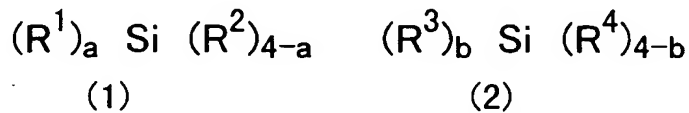
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な工程かつ低コストで、実用的な力学的強度を有する多孔質膜を形成できる膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、及び多孔質膜を内蔵する低コスト、高性能、かつ、信頼性の高い半導体装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で表されるシラン化合物の一以上を加水分解縮合して得られる重合体、好ましくは、一般式（１）に表されるシラン化合物の一以上と、下記一般式（２）に表されるシラン化合物の一以上とを共加水分解縮合して得られる重合体を含む多孔質膜形成用組成物を用いる。また、この膜形成用組成物の塗布工程と多孔質形成工程とを含む多孔質膜の製造方法を用いる。

【化１】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6
受付番号	5 0 2 0 1 7 1 2 0 0 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-329126

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岩淵 元亮

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【その他】 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内と記載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに

、変更訂正いたします。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 8 5 4 5
書類名	手続補正書
担当官	大竹 仁美 4 1 2 8
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月14日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社